

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学 号: 200225070

UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

## 从头算价键理论方法的应用

I. 直链烷烃的电子转移

II. 线性共轭碳链烯的电子激发态

## The Application of Ab Initio Valence Bond Theory

I. Electron Transfer of Straight-chain Alkyls

II. The Excited State of Linear Conjugated Polyenes

林 永 辉

指导教师姓名: 吴 玮 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2005 年 8 月

论文答辩时间: 2005 年 9 月

学位授予日期: 2005 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2005 年 8 月

# 目录

中文摘要 .....	I
英文摘要 (Abstract) .....	II
第一章 绪论 .....	1
§ 1.1 价键理论方法回顾 .....	2
§ 1.2 现代价键理论方法 .....	4
§ 1.2.1 VBSCF .....	4
§ 1.2.2 BOVB 和 VBI .....	5
§ 1.2.3 VBCI .....	6
§ 1.3 从头算价键程序 XMVB 简介 .....	8
§ 1.4 本文拟开展的研究工作 .....	9
参考文献 .....	11
第二章 电子转移理论介绍 .....	13
§ 2.1 电子转移的 Born-Oppenheimer 近似 .....	14
§ 2.2 电子转移反应的双势阱模型 .....	15
§ 2.3 电子转移的理论模型 .....	16
§ 2.3.1 Marcus 经典模型 .....	16
§ 2.3.2 量子力学模型 .....	17
§ 2.3.3 Marcus 半经典模型 .....	17
§ 2.4 计算电子耦合矩阵元的理论方法 .....	18
§ 2.4.1 分割技术法 .....	18
§ 2.4.2 广义的 Muliken-Hush(GMH)方法 .....	19
§ 2.4.3 两态模型变分法 .....	20
§ 2.4.4 Koopman 定理方法 .....	21
§ 2.4.5 价键理论方法 .....	22
§ 2.5 电子转移耦合矩阵元的影响因素 .....	24

参考文献 .....	25
第三章 直链烷烃体系电子转移的价键计算 .....	29
§ 3.1 引言 .....	29
§ 3.2 计算过程 .....	30
§ 3.2.1 价键计算方法 .....	30
§ 3.2.2 几何构型 .....	30
§ 3.2.3 线性反应坐标 .....	31
§ 3.3 对 $\text{CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{n-2}\text{-CH}_2^+$ 体系的计算与讨论 .....	32
§ 3.3.1 价键结构的定域模型 .....	32
§ 3.3.2 不同的价键定域方式的比较 .....	33
§ 3.3.3 过渡态的几何构型 .....	38
§ 3.3.4 不同的价键计算方法的比较 .....	41
§ 3.3.5 耦合能 $V_{AB}$ 随有效距离增长指数下降的指数 $\beta$ .....	43
§ 3.3.6 基组对电子耦合能 $V_{AB}$ 及 $\beta$ 值的影响 .....	46
§ 3.3.7 相对耦合能近似计算 .....	47
§ 3.3 对 $\text{CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{n-2}\text{-CH}_2^-$ 体系的计算与讨论 .....	48
§ 3.5 结论 .....	54
参考文献 .....	55
第四章 共轭碳链多烯烃的从头算价键计算 .....	57
§ 4.1 引言 .....	57
§ 4.2 计算方法 .....	59
§ 4.2.1 VBVIPT 截断方法 .....	59
§ 4.2.1 共价态价键结构和截断技术 .....	59
§ 4.2.2 VBVIPT 截断方法 .....	59
§ 4.2.3 共价态价键结构和截断技术 .....	60
§ 4.3 计算结果 .....	63
§ 4.3.1 截断技术的影响 .....	63
§ 4.3.2 VB 激发能 .....	64
§ 4.3.3 奇数碳链烯基的价键结构的权重 .....	68

§ 4.4 总结 .....	70
参考文献 .....	71
致谢 .....	75

厦门大学博士论文摘要库

# 摘要

在量子化学中，价键方法和分子轨道方法是人们用来描述原子、分子、以及化学反应的两个并行的化学键理论。价键方法由于存在“ $N!$ ”的计算困难，所以它的发展远远落后于分子轨道理论方法。近十多年来，由于电子计算机技术的迅速发展，价键理论重新得到了人们的重视。现在人们已经可以对较少电子的体系进行从头算的价键方法研究。本文应用从头算价键方法对直链烷烃自由基离子的电子转移反应，和线性共轭碳链烯烃和多烯烃自由基的基态和激发态的性质进行理论研究。主要工作包括：

1. 直链烷烃自由基离子的电子转移反应的价键研究：我们采取了三种不同的轨道定域方式（电子定域方式，电荷定域方式和自旋定域方式）对直链烷烃体系进行理论计算。结果表明，自旋定域方式体现了超共轭效应，是最合适的定域模型。VBI方法计算得到的结果符合耦合能随有效距离指数衰减的规律，其衰减系数 $\beta$ 值分别为 1.11-1.46  $\text{\AA}^{-1}$ （阳离子），1.22-1.44 $\text{\AA}^{-1}$ （阴离子）。

2. 采用从头算的价键方法（VBSCF、VBCI）对共轭多烯烃及其自由基的激发态进行计算。从头算价键方法的计算得到的激发能与半经验的价键方法以及用分子轨道理论为基础的从头算方法的计算的值一致。从头算的价键方法能够提供清晰的价键结构和波函数来帮助理解共轭多烯烃的基态和激发态性质。这样的计算结果表明从头算的价键方法（VBSCF、VBCI）对研究共轭分子的激发态是一种非常有效的价键方法。

# Abstract

For the description of atoms, molecules and chemical reactions two approaches are used. One approach is valence bond (VB) theory, and the other approach is the molecular orbital (MO) theory. However, the development of valence bond theory is far behind of the molecular orbital theory due to the so-called “ $N!$ ” problem. In the last two decades, thanks to the rapid progress of computer technology valence bond theory redrew the attentions of chemists. At present, *ab initio* VB study on the system with fewer electrons can be carried out. In this thesis, the VB method is employed to study the ET reaction of the straight-chain alkyls  $\text{H}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_{n-2}\text{CH}_2$ , and properties of the ground state and the excited state of the linear conjugated polyenes and the polyenyl radicals. The work is summarized as follows two sections:

1. The valence bond study on the ET reactions of the radical ions of the straight-chain alkyls (with net charge  $\pm 1$ ): Three forms of localized methods (Electrons Localization, Charge Localization and Spin Localization) are adopted to study the straight-chain alkyls. It can be showed that the spin localization method was the most suitable model to study ET reaction because it embodies the effect of “super-conjugated” and the third diabatic state. The computational results of VBI method decreases with chain length in the form of exponential (a exponential dependence  $\beta$  is 1.11-1.46  $\text{\AA}^{-1}$  for cations and 1.22-1.44  $\text{\AA}^{-1}$  for anions).
2. *Ab initio* VB study on linear polyenes and conjugated polyenyl radicals: XMVB, an *ab initio* VB program, is applied to linear polyenes  $\text{C}_{2n}\text{H}_{2n+2}$  and polyenyl radicals  $\text{C}_{2n-1}\text{H}_{2n+1}$  ( $n = 2-8$ ), and the computational results are in good agreement with those of the semi-empirical VB method, VBDFT(s), and those of the sophisticated MO-based *ab initio* methods, CASPT2. The study show that VB

method is able to provides us not only with compact and intuitional wave function, but also quantitatively good computational results for excited states.

厦门大学博硕士学位论文摘要库

# 第一章 绪论

随着 1925—1926 年量子力学的建立和发展，化学立即就被带入了一个全新的发展领域——量子化学。在量子化学中，价键方法和分子轨道方法是人们用来描述原子、分子、以及化学反应的两个并行的现代化学理论方法。价键方法的核心思想是电子两两配对形成定域的化学键；分子轨道理论的核心思想是电子在整个分子范围内离域。价键方法与分子轨道方法相比具有物理图像清晰并且与经典的化学概念相吻合的特点。价键方法在其它的许多方面也优于分子轨道方法，例如：它对分子的静态性质(如：分子的结构和成键特性)和动态性质(如：键的形成与断裂行为)等方面的描述具有分子轨道理论所无可比拟的优越性；此外在价键理论方法中，多电子波函数的构造一开始就考虑了电子的相关效应，所以价键理论在处理原子与分子的碰撞、反应散射、预分解等化学过程相当有效，即使是简单的零级波函数也可以定性的描述出正确的势能面。而分子轨道理论中，只有在进行了计算量非常大的组态相互作用的情况下，才可以得到准确的势能面。因此价键方法自从提出起就受到人们的重视，价键理论中的共振、杂化和离域等概念已成为化学理论和分子物理学的基石。

价键理论的优越性来源于其选用非正交的原子轨道作为单电子函数，然而正是由于非正交轨道的选用产生了“ $N!$ ”困难。“ $N!$ ”困难存在的后果是使得价键理论方法的发展远远落后于分子轨道理论方法。从实际应用考虑，如何将价键结构函数表示为最少的行列式之和，或者利用什么方法可以克服“ $N!$ ”困难，成为当今价键理论方法研究的关键问题。当今绝大部分量子化学从头计算研究都是应用分子轨道理论。近十多年来，由于电子计算机技术的迅速发展，价键理论重新得到了人们的重视。

## III. § 1.1 价键理论方法研究回顾

价键方法的建立是在 1927 年 Heitler 和 London<sup>[1]</sup> 在处理  $H_2$  分子时提出的。



到了 30 年代Pauling和Slater<sup>[2]</sup>等将这一方法作了推广,把它发展为一个普遍适用于所有分子,固体的价键理论。他们认为一对自旋相反的电子相互接近时,彼此呈现相互吸引的作用,并使体系的能量降低,形成化学键。他们提出的具有电子配对意义的波函数称为Heiliter-London-Slater-Pauling(HLSP)函数<sup>[3,4]</sup>,形式如下:

$$\Phi_K = A\Omega_K\Theta_0 \quad (1.1)$$

式中 A 是反对称算符;  $\Omega_K$  是空间函数,表示单电子基的连续积,即:

$$\Omega_K = \varphi_1^K(1)\varphi_2^K(2)\dots\varphi_N^K(N) \quad (1.2)$$

$\Theta_0$  为自旋函数,表示为:

$$\Theta_0 = \prod_{i,j} \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(i)\beta(j) - \alpha(j)\beta(i)] \prod_l \alpha(l) \quad (1.3)$$

式(1.1)中的多电子体系波函数既是自旋算符的本征函数又满足反对称要求,它对应于电子  $i$ 、 $j$  配对而电子  $l$  为单占据的价键结构。体系的真实波函数可以表达为 HLSP 函数的线性组合,

$$\Psi = \sum_K C_K \Phi_K \quad (1.4)$$

计算Hamiltonian矩阵元时,较为有效的方法是将HLSP函数写为  $2^{N/2-S}$  个Slater行列式之和,而行列式之间的作用可由Löwdin规则得到。然而采用这种方法对于体系的电子数 $N$ 较大的情况,计算量也相当大,对于 $N$ 较小的情况,它是一个可行的方法。这一方法的应用工作由Simonetta<sup>[5]</sup>小组在六七十年代进行,由于Simonetta小组采用单电子基作为原子轨道函数,所以这个方法一般仍然被称为经典价键理论。

1968 年, Gallup<sup>[6]</sup>提出了一组特殊的函数,他将这组函数称为表函数 (tableau function),其表达式为:

$$\Phi_K = e_{ff}^{[\lambda]} \Omega_K, \quad (1.5)$$

表函数和价键结构函数之间存在着线性变换关系。表函数的优点是，一个表函数可以表示为  $1/2(N/2-S+1)$  或  $1/2(N/2-S+2)$  个行列式之和，显然这个数远小于  $2^{N/2-S}$ 。但是严格地说，根据电子配对方式表函数方法不能被称作价键方法。

无自旋量子化学是Matsen<sup>[7]</sup>提出的。在不考虑自旋的情况下，体系的物理量期待值与自旋函数的形式无关。他用对称群的Young算符构造了等价于HLSP函数的价键结构函数。在无自旋量子化学中，价键函数可以应用标准投影算符得到：

$$\Phi_K = e_{11}^{[\lambda]} \Omega_K, \quad (1.6)$$

式(1.6)被称为键表<sup>[8]</sup>。其中  $e_{11}^{[\lambda]}$  是置换群标准投影算符的第一对角分量，定义为：

$$e_{11}^{[\lambda]} = \left( \frac{f_\lambda}{N!} \right)^{1/2} \sum_P D_{11}^{[\lambda]}(P) P, \quad (1.7)$$

式中  $f_\lambda$  为不可约表示  $[\lambda]$  的维数， $\sum_P D_{11}^{[\lambda]}(P)$  是置换  $P$  在  $[\lambda]$  中的Yong-Yamanouchi 标准表示矩阵的第一对角分量。

Pyper等和Wilson等<sup>[9]</sup>提出了自旋耦合价键(SCVB)理论，用Slater行列式产生自旋函数，为了得到所有的自旋函数，需要  $C_N^{N/2-S}$  个Slater行列式，虽然这个数大于  $2^{N/2-S}$ ，但当  $N$  较大而  $S$  较小时，总计算量趋于相等。Gerratt小组编写了核价分离SCVB计算程序，其中核电子成对占据在相互正交的分子轨道上，价电子则用自旋耦合波函数描述，所有轨道及波函数的系数均同时优化。近几年来，Gerratt小组应用SCVB程序对许多分子的基态及激发态甚至反应过程进行了大量的计算分析，获得了许多令人瞩目的新成果。

1976年Goddard<sup>[10]</sup>等人用对称群的标准投影算符构造体系的多电子函数，提出了广义价键理论方法(GVB)。广义价键方法的计算最初采用了完全对(Perfect-pair)近似(即PP-GVB)，描述单一的价键结构。显然PP-GVB方法只对电子对相当定域的体系适用。对电子离域的体系如共轭体系，Goddard等又发

展了共振GVB(R-GVB)方法，体系的波函数用几个GVB结构函数描述。GVB计算程序中采用了自然轨道形式，对每一对非正交的成键轨道构造出两个正交的自然轨道代入GVB函数。GVB方法实际上类似于分子轨道理论中的不同自旋不同轨道(DODS)方法及开壳层HF(UHF)方法，而采用正交的自然轨道后，体系的能量表达式将大大简化。由于GVB计算的高效率及程序的高度标准化，目前这一程序已被植入许多大型量子化学计算程序如GAUSSIAN及GAMESS等，得到了相当广泛的应用和发展。

1987年，张乾二，李湘柱等人提出了键表酉群方法。他们构造的键表<sup>[11]</sup>，具有与价键结构完全相同的对称性质。使用键表作为基组，得到新的矩阵元表示。但是键表酉群方法仍然有 $N!$ 项，并没有解决 $N!$ 问题。

1998年左右吴玮等人提出了无自旋价键理论的对不变行列式<sup>[12,13]</sup>方法。利用对不变行列式方法对Hamiltonian在自旋量子数 $S$ 为任意值的情况下展开得到的表达式也是比较复杂的，但是在 $S=0$ 的情况下展开得到的Hamiltonian将得到很大的简化。吴玮等人还在对不变行列式方法的基础上编写了XMVB程序包<sup>[14-16]</sup>，使对不变行列式方法实现了程序化。

## IV. § 1.2 现代价键理论方法

### I. § 1.2.1 VBSCF

现代价键理论<sup>[17-18]</sup>的显著特征是单电子基的展开系数与结构系数同时优化。这种方法类似于分子轨道理论中的多组态自洽场(MCSCF)方法，因此现代价键理论亦可统称价键自洽场(VBSCF)方法。单电子基可以向特定空间的基函数展开，也可以向所有基函数展开。在不同场合采用不同其形式，即定义特定的单电子基展开空间。如在讨论原子间作用时，要采用原子杂化轨道形式，即单电子基只对某一原子的基函数展开。而在比较离域与定域结构（如苯及其对应的假象定域分子环己三烯）时，可采用成键变形基(Bonded—distorted orbital, 即BDO)<sup>[19]</sup>，其中每个单电子基向成键的两个原子的基函数展开。

VBSCF<sup>[15,20]</sup>方法对所有的价键结构选用相同的价键轨道进行轨道优化。

由于使用了多个价键结构，VBSCF类似分子轨道理论中的CASSCF方法，考虑了体系的静态相关能，但未能考虑动态相关能。

## II. § 1.2.2 BOVB 和 VBI

BOVB<sup>[21]</sup>方法是对VBSCF方法的改进。该方法允许各个价键结构的轨道波函数各不相同（如图 1.1 所示），分别对各个价键结构的轨道波函数进行优化。BOVB计算了部分动态相关能，结果比VBSCF方法有明显改善。但BOVB计算时较难收敛，需要较长迭代时间。与VBSCF显著不同的是BOVB允许不同的VB结构有不同轨道，因此随体系电子数的增长，VB轨道数急剧增长，因此BOVB方法不适合大体系，而只能处理分子中发生反应的一小部分——“活性子体系”。

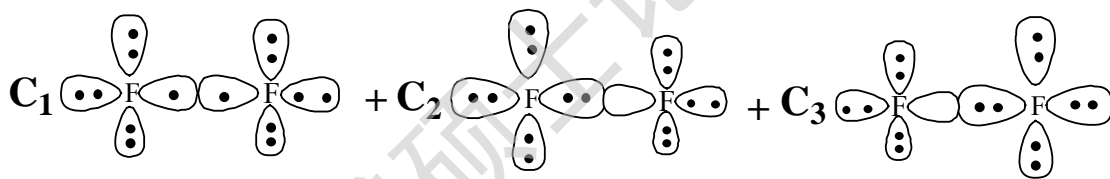


Fig1.1 F<sub>2</sub>的BOVB价键结构

VBI方法是一种简化的BOVB方法。该方法同样允许各个价键结构有不同的轨道波函数，但只对各个结构的价键轨道波函数进行单独的优化，然后利用这些价键轨道波函数计算哈密顿矩阵元和轨道重叠积分并通过解久期方程得到共振结构的能量和各个结构的权重信息。VBI方法比BOVB方法少计算了一部分电子相关能，计算结果有一定的精确度的损失。但VBI只对各个轨道分别的优化，计算量只是简单的加和，能节省大量的计算时间和计算代价，比较适合于对一些较大体系的计算。

## III. § 1.2.2 VBCI

如同分子轨道方法中用CI讨论电子相关能，CI在价键方法中的应用也有

些报道。Hiberty等<sup>[21]</sup>指出：在VBSCF计算中包含一些单激发态的组态函数可显著改善计算结果，然而这些工作中的组态函数是人工选择的，难以成为通用的计算方法。Cooper等<sup>[22]</sup>也在价键计算中加入CI的一些计算，他采用离域的SCVB轨道，组态空间太大，只能计算H<sub>2</sub>,LiH等很小的体系。厦门大学吴玮小组提出的VBCI方法<sup>[23-25]</sup>是以定域的VB轨道为基，能显著减少计算工作量。现在以F<sub>2</sub> 分子分解过程为例说明：

VBSCF计算F<sub>2</sub>包括一个共价结构和两个离子结构，如图 1.2 所示，计算中冻结 2 个F的内层 1s轨道后，还有 8 个占据轨道。

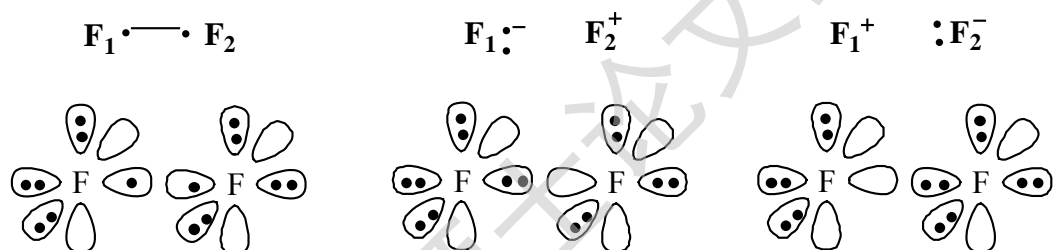


Fig 1.2 F<sub>2</sub> 的 VB 结构

价键轨道  $\varphi$  通常表示为基函数  $\chi$  的线性组合，系数  $C_{ai}$  在 SCF 计算中优化

$$\varphi_i = \sum_{a=1}^m C_{ai} \chi_a \quad i=1, 2L \quad n \quad (1.8)$$

价键轨道的形式可根据研究需要选取为定域轨道，离域轨道或成键变形轨道(BDO)。为了进行 CI 计算要把基函数分成几类。当使用离域轨道时（Coulson-Fischer 轨道），基函数在同一块中；使用定域轨道时，把基函数按一个碎片，一个原子或一个分子分成不同的块 A、B、C……

$$\{\chi_a\} = \{\chi_1^A, \chi_2^A, \dots, \chi_m^A, \chi_1^B, \chi_2^B, \dots, \chi_m^B, \chi_1^C, \chi_2^C, \dots, \chi_m^C\} \quad (1.9)$$

在VBCI计算中，我们把F<sub>2</sub>的基函数分成 4 块：F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>上的  $\sigma$  形基函数，F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>上的  $\pi$  形基函数：

$$A: 2s(1), 2s'(1), 2p_z(1), 2p_z'(1) \quad C: 2s(2), 2s'(2), 2p_z(2), 2p_z'(2)$$

$$B: 2P_x(1), 2P'_x(1), 2P_y(1), 2P'_y(1) \quad D: 2P_x(2), 2P'_x(2), 2P_y(2), 2P'_y(2)$$

在 VBSCF 计算中只需要优化占据轨道，不必定义空轨道，而进行 CI 计算时，需定义空轨道，我们使用投影算符定义空轨道：

$$P_A = C_A(M_A)^{-1}C_A^+S_A \quad (1.10)$$

其中  $C_A$  为占据轨道系数矩阵， $M_A$  与  $S_A$  分别是占据轨道与基函数的重叠矩阵。用 QR 算法可解出  $P_A$  的本征值，可证明投影算符  $P_A$  本征值只能为 1 或 0。本征值 1 对应的本征向量是占据轨道，而本征值 0 对应空轨道。这样定义的空轨道严格定域在某块上并和占据轨道正交。例如  $F_2$  例子中，有 8 个空轨道分布在四个块中，并与占据轨道正交。

得到空轨道后可以产生激发态的价键结构：对于某些基态的 VB 函数  $\Phi_K^0$ ，用空轨道  $\phi_a^A$  代替占据轨道  $\phi_i^A$ ，则得到激发态的函数  $\Phi_K^i$ ，这样  $\Phi_K^i$  和  $\Phi_K^0$  具有相同的电子配对方式，即两者描述相同的价键结构。这样激发态函数  $\Phi_K^i$  相当于基态函数  $\Phi_K^0$  的扩展，而 VBCI 方法相当于 VB 函数的扩展调节。

VBSCF 方法计算获得的体系最低能量是唯一的，但 VBSCF 的占据轨道并不是唯一的，轨道可在一定的子空间内进行酉变换，而 VB 波函数的能量保持不变。但是，占据轨道的变换会影响 VBCI 的计算结果。为此需要确定 VBSCF 的唯一形式，对同一块的占据轨道进行处理：双占据轨道进行 Boys 定域化，单占据轨道与双占据轨道进行正交化。实践证明，这样的轨道是唯一的，基本定域在原子上。

通过类似分子轨道的 CI 方法，可解得 VBCI 的波函数与能量。但与 MO-CI 方法不同在于：MO 方法轨道是正交的，能量与重叠矩阵都是稀疏矩阵，而 VBCI 中使用非正交基，计算量要大得多。由于完全 CI 计算的组态空间太大，通常只计算单激发态 VBCIS，或单双激发态 VBCISD。

## V. § 1.3 从头算价键程序 XMVB 简介

目前，国际上较为常用的从头算价键程序有 3 个：一个是荷兰 J.Verbeek、J.H.Lenthe、F.ijksstra 等发展的 TURTLE 程序<sup>[26-27]</sup>；一个是英国 J.Gerradtt、D.L.Copper 等发展的 spin-couple VB<sup>[28]</sup>；还有厦门大学吴玮小组编写的 XIAMENVB(XMVB)程序<sup>[14-16]</sup>。XMVB 建立在无自旋价键方法以及对不变行列式算法基础上的。作为一个从头算的价键程序，XMVB 程序的计算速度和处理体系大小，都有明显优势。

XMVB 程序是从头算价键程序，它可使用多种类型的价键轨道做各种类型的计算，即可进行 VBSCF、BOVB 和 VBCI 计算，也可以将价键方法与分子轨道方法，密度函数方法等联用，如 VB-DFT、VB-MP2 等<sup>[28]</sup>，具体步骤如下：

1. 输入积分：XMVB 程序不包括基组积分，所以要先运行一个分子轨道从头算程序 GAUSSIAN 或 GAMESS，获得核排斥能和基组积分。
2. 优化轨道：XMVB 程序可根据需要选用重叠加强基 (overlap enhanced orbitals, OEOs)，定域的杂化轨道 (hybrid atom orbitals, HAOs) 或成键变形基 (bond-distorted orbitals, BDOs) 或其他基组。OEOs 与传统化学图象比较接近，广泛用于研究化学反应，但轨道函数比较松散，比较适合用 BOVB 方法。BDOs 是介于 OEOs 和 HAOs 之间的一种基组，比较适合研究热化学问题。

XMVB 程序提供了三种轨道优化方法，其中两种都是变尺度算法，Dari-Fletcher-Powell(DFP)<sup>[29]</sup>和 DFP-BFGS 方法，这两种方法都要计算能量和能量梯度。另一种方法是 Powell 最陡下降法，只需要计算能量。

3. 计算能量：能量计算包括积分变换，矩阵元计算和解本征值方程三部分：

积分变换：价键方法计算中要把基函数的电子积分变换成为价键轨道的电子积分，这是价键计算中最耗时的环节之一。

矩阵元计算：XMVB 程序提供两种方法，可用对不变式方法或行列式方法，当体系共价键数目较多时，对不变式方法比较有时；当体系共

价键数目较少时，行列式方法比较好。

解本征值方程：首先将广义本征值方程化为一般本征值方程，然后 H 矩阵对角化，可以得到体系能量与结构系数。

4. 输出结果：价键结构的系数和权重，优化轨道系数分析、电荷集居分析。
5. 并行计算：对于较大体系，价键计算相当耗时，XMVB 程序采用消息传递模型，在微机群系统中实现了并行计算。

## VI. § 1.4 本文拟开展的工作

厦门大学价键研究小组近年来在价键理论计算方法研究、程序研发、和应用研究等方面进做了一系列的工作。应用研究主要包括化学反应和电子离域问题。本文的目的是拓宽从头算价键方法的研究领域，开展电子转移和电子激发态的从头算价键方法研究。

本文的工作分为两部分：应用从头算的价键方法对直链烷烃上的电子转移反应的理论研究和对多烯烃基态和激发态的计算研究。

本文第一部分将应用从头算的价键方法VBSCF, BOVB, VBI方法对发生在直链烷烃自由基  $(\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{n-2}-\text{CH}_2^+)$  和  $\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{n-2}-\text{CH}_2^-$  电子转移反应进行理论计算。利用价键理论对电子转移反应过程的研究，得到电子态势能随反应坐标变化的双态曲线，讨论体系的电子转移体系的电子定域模型；计算讨论了耦合能同桥体与给体、受体间距离的线性关系，耦合能及耦合能随体系有效距离增长而指数衰减的系数  $\beta$  值。考察基组对耦合能及衰减指数  $\beta$  的影响。

本文第二部分主要是应用应用从头算的价键方法 (VBSCF, VBCI) 对多烯烃  $\text{C}_{2n}\text{H}_{2n+2}(n=2-8)$  及多烯烃自由基  $\text{C}_{2n-1}\text{H}_{2n+1}(n=2-8)$  的基态和激发态进行计算，得到体系能量和各种价键结构的权重信息。采用分子轨道从头算方法 (MRCI, RASP3) 计算  $\text{C}_{2n}\text{H}_{2n+2}(n=2-5)$  和  $\text{C}_{2n-1}\text{H}_{2n+1}(n=2-5)$  的基态和激发态。比较了从头算的价键方法、半经验的价键方法和分子轨道从头算方法的计算结果。



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库